

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 1 月 1 2 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 2 8 0 1 8  
Application Number:

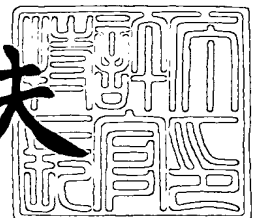
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 2 8 0 1 8 ]

出      願      人                      大日本スクリーン製造株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    7 月 2 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫





【書類名】 特許願

【整理番号】 1405602Y12

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/304  
H01L 21/306  
C23F 1/08

【発明者】

【住所又は居所】 京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の  
1 大日本スクリーン製造株式会社内

【氏名】 泉 昭

【特許出願人】

【識別番号】 000207551

【住所又は居所】 京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の  
1

【氏名又は名称】 大日本スクリーン製造株式会社

【代表者】 石田 明

【代理人】

【識別番号】 100088948

【弁理士】

【氏名又は名称】 間宮 武雄

【電話番号】 075-313-0680

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 055930

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 基板処理方法および基板処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ性液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第 1 の工程と、

塩酸またはエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第 2 の工程と、

を有することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】 アルカリ性液がアンモニア水である請求項 1 記載の基板処理方法。

【請求項 3】 アルカリ性液が酸化剤を含む請求項 1 または請求項 2 記載の基板処理方法。

【請求項 4】 酸化剤が過酸化水素である請求項 3 記載の基板処理方法。

【請求項 5】 第 1 の工程および第 2 の工程が複数回繰り返される請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 6】 エッチング液または塩酸を含むエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 7】 エッチング液がフッ酸である請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の基板処理方法。

【請求項 8】 基板を保持する基板保持手段と、  
アルカリ性液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第 1 の二流体ノズルと、

塩酸またはエッチング液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第 2 の二流体ノズルと、  
を備えたことを特徴とする基板処理装置。

【請求項 9】 アルカリ性液がアンモニア水である請求項 8 記載の基板処理装置。

【請求項 10】 アルカリ性液が酸化剤を含む請求項 8 または請求項 9 記載

の基板処理装置。

【請求項 11】 酸化剤が過酸化水素である請求項 10 記載の基板処理装置

。

【請求項 12】 基板を保持する基板保持手段と、

エッチング液または塩酸を含むエッチング液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する二流体ノズルと、  
を備えたことを特徴とする基板処理装置。

【請求項 13】 エッチング液がフッ酸である請求項 8 ないし請求項 12 のいずれかに記載の基板処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、半導体ウエハ、液晶表示装置用ガラス基板、フォトマスク用ガラス基板、光ディスク用基板等の基板の表面を洗浄する基板処理方法および基板処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

例えば半導体装置の製造プロセスでは各種段階において、半導体ウエハの表面に粒子状のパーティクルや各種金属汚染物質が付着する。このため、ウエハの表面を洗浄して、それらパーティクルや金属汚染物質を基板表面から除去する必要がある。ウエハの洗浄方法としては、従来から、多数枚のウエハを一度に洗浄液中に浸漬させて洗浄処理するバッチ方式が用いられている。また、洗浄液として、アンモニア水と過酸化水素水との混合液や塩酸と過酸化水素水との混合液などの薬液が使用されており、目的に応じてそれらの薬液にフッ酸等の薬液を組み合わせた洗浄液も使用されている。このバッチ式の浸漬洗浄方法では、1ロット単位の処理時間は長くなるが、多数枚のウエハを同時に処理するため、一定の生産性は確保される。

【0003】

一方、種々の処理上の利点から、ウエハを 1 枚ずつ水平姿勢に保持して鉛直軸

回りに回転させながら、その基板の表面へ洗浄液を供給して洗浄処理する枚葉式の洗浄方法も行われている。この枚葉式の洗浄方法において大きな問題となるのは生産性であり、ウエハ 1 枚当りの処理時間を如何に短縮するかが重要な課題となる。このために、枚葉式の洗浄方法に適した洗浄プロセスが種々開発されている。例えば、洗浄液としてオゾン水と希フッ酸とを組み合わせる使用することにより、汚染除去性能の向上と処理時間の短縮化を実現させる方法が提案されている。この方法では、まず、ウエハの表面へオゾン水を供給してウエハ表面を酸化し、次に、ウエハの表面へ希フッ酸を供給して、ウエハ表面の酸化層のみを選択的にエッチングする。これにより、ウエハ表面に付着した金属汚染物質が酸化層と共にウエハ表面から除去される。また、パーティクルを支持していたウエハ表面の層が無くなることにより、パーティクルも除去される（例えば、特許文献 1 参照。）。

#### 【0004】

##### 【特許文献 1】

特開平 10-256211 号公報（第 2-3 頁）

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、洗浄液としてオゾン水と希フッ酸とを組み合わせる使用する上記した方法は、オゾン水自体にはパーティクル除去能力が無いので、パーティクル除去効果の点で問題がある。また、上記方法では、フッ酸を用いて金属汚染物質やパーティクルをウエハの表面から除去するため、ウエハ表面の層を厚くエッチングする必要がある、ウエハ表面のエッチング量が多くなる、といった問題点がある。

#### 【0006】

この発明は、以上のような事情に鑑みてなされたものであり、枚葉方式で基板の洗浄を行う場合において、基板の表面からパーティクルや金属汚染物質を効果的にかつ短時間で除去することができ、基板表面のエッチング量が多くなることもない基板処理方法を提供すること、ならびに、その方法を好適に実施することができる基板処理装置を提供することを目的とする。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

請求項1に係る発明は、枚葉方式で基板の洗浄を行う基板処理方法において、アルカリ性液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第1の工程と、塩酸またはエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第2の工程と、を有することを特徴とする。

**【0008】**

請求項2に係る発明は、請求項1記載の方法において、アルカリ性液がアンモニア水であることを特徴とする。

**【0009】**

請求項3に係る発明は、請求項1または請求項2記載の方法において、アルカリ性液が酸化剤を含むことを特徴とする。

**【0010】**

請求項4に係る発明は、請求項3記載の方法において、酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする。

**【0011】**

請求項5に係る発明は、請求項1ないし請求項4のいずれかに記載の方法において、第1の工程および第2の工程を複数回繰り返すことを特徴とする。

**【0012】**

請求項6に係る発明は、枚葉方式で基板の洗浄を行う基板処理方法において、エッチング液または塩酸を含むエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄することを特徴とする。

**【0013】**

請求項7に係る発明は、請求項1ないし請求項6のいずれかに記載の方法において、エッチング液がフッ酸であることを特徴とする。

**【0014】**

請求項8に係る発明は、枚葉方式で基板の洗浄を行う基板処理装置において、基板を保持する基板保持手段と、アルカリ性液と気体とを混合して液滴を生成し

その液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第1の二流体ノズルと、塩酸またはエッチング液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する第2の二流体ノズルと、を備えたことを特徴とする。第1の二流体ノズルおよび第2の二流体ノズルはそれぞれ、開放された空間で液体に気体を吹き付けて液滴を生成するもの（外部混合式）でも、ノズル内部で液体に気体を吹き付けて液滴を生成し、その液滴をノズルの吐出口から吐出させるもの（内部混合式）でも、どちらであってもよい。

【0015】

請求項9に係る発明は、請求項8記載の装置において、アルカリ性液がアンモニア水であることを特徴とする。

【0016】

請求項10に係る発明は、請求項8または請求項9記載の装置において、アルカリ性液が酸化剤を含むことを特徴とする。

【0017】

請求項11に係る発明は、請求項10記載の装置において、酸化剤が過酸化水素であることを特徴とする。

【0018】

請求項12に係る発明は、枚葉方式で基板の洗浄を行う基板処理装置において、基板を保持する基板保持手段と、エッチング液または塩酸を含むエッチング液と気体とを混合して液滴を生成しその液滴を前記基板の表面へ噴射して基板表面を洗浄する二流体ノズルと、を備えたことを特徴とする。

【0019】

請求項13に係る発明は、請求項8ないし請求項12のいずれかに記載の装置において、エッチング液がフッ酸であることを特徴とする。

【0020】

請求項1に係る発明の基板処理方法によると、第1の工程においてアルカリ性液と気体とを混合して生成される液滴が基板の表面へ噴射される。この際、基板表面への液滴の噴射による衝突時の運動エネルギーにより、基板の表面に付着したパーティクルが物理的に除去される。そして、洗浄液としてアルカリ性液が液

滴噴射と組み合わせて用いられることにより、基板の表面から離脱したパーティクルは、ゼータ電位による粒子間の静電的反発力によって基板表面に再付着することが化学的に防止される。このようにして、パーティクルが効果的にかつ短時間で基板の表面から除去される。また、アルカリ性液は液滴の状態で基板の表面へ噴射されるので、基板自体に過度の衝撃力が加わることはない。したがって、例えば基板が半導体ウエハで、その表面にパターンが形成されているような場合でも、アルカリ性液の液滴によってパターンが損傷を受けることはない。

#### 【0021】

また、第2の工程においても塩酸またはエッチング液と気体とを混合して生成される液滴が基板の表面へ噴射されるので、第1の工程と同様にして、基板の表面に付着したパーティクルがより完全に物理的に除去され、また、金属汚染物質が物理的に除去される。このため、薬液の使用量を低減することができる。さらに、塩酸もしくはエッチング液あるいは塩酸およびエッチング液が基板の表面へ供給されることにより、貴金属を含む金属汚染物質が化学的に溶解させられて基板表面から除去される。そして、第1の工程でパーティクルは基板の表面からほとんど除去されているので、基板表面からパーティクルを除去するためにエッチング量を多くする必要は無い。

#### 【0022】

また、アルカリ性液が基板の表面へ供給されることにより、基板表面に付着している貴金属以外の金属汚染物質は、アルカリ性液によって主として水酸化物に変化させられ、基板の極く表面の層（最表面の自然酸化膜中）に補足される。続く第2の工程において、塩酸もしくは好適な割合で塩酸を含むエッチング液が基板の表面へ供給されることにより、あるいは、基板表面へ供給されるエッチング液が酸であることにより、特に、例えば塩酸濃度の高い液が基板の表面へ供給されることにより、高い酸化還元電位によって金属の水酸化物から金属が金属陽イオンとなって速やかに溶出し、金属酸化物を酸処理して溶出させる場合に比べてより短時間で金属汚染物質を基板表面から除去することができ、基板のエッチング量が非常に少なくても、十分に金属汚染を除去することができる。

#### 【0023】



請求項 2 に係る発明の方法では、アルカリ性液としてアンモニア水を用いることにより、上記したアルカリ性液による作用が確実に奏される。また、銅などはアンモニア水に溶解して基板の表面から除去される。

#### 【 0 0 2 4 】

請求項 3 に係る発明の方法では、アルカリ性液が酸化剤を含むことにより、例えば、請求項 4 に係る発明の方法のようにアルカリ性液が過酸化水素を含むことにより、例えば基板がシリコンウエハであれば、第 1 の工程でウエハの表面にシリコン酸化膜が形成される。続く第 2 の工程において、エッチング液もしくは塩酸を含むエッチング液が基板の表面へ供給されるときは、ウエハ表面の酸化膜が選択的にエッチングされる。これにより、ウエハの表面に付着した金属汚染物質が酸化膜と共にウエハ表面から除去される。また、第 1 の工程後にウエハの表面にパーティクルが僅かに残存していたとしても、ウエハ表面の層が無くなることにより、パーティクルも完全に除去（リフトオフ）される。

#### 【 0 0 2 5 】

請求項 5 に係る発明の方法では、第 1 の工程および第 2 の工程が複数回繰り返されることにより、基板の表面からパーティクルがより完全に除去される。また、第 1 の工程において、アルカリ性液による金属汚染物質の、水酸化物への変化が促進され、続く第 2 の工程において、上記した酸処理による金属水酸化物の溶解によって金属汚染物質がより効果的に基板表面から除去される。

#### 【 0 0 2 6 】

請求項 6 に係る発明の基板処理方法によると、エッチング液または塩酸を含むエッチング液と気体とを混合して生成される液滴が基板の表面へ噴射される。この際、基板表面への液滴の噴射による衝突時の運動エネルギーにより、基板の表面に付着したパーティクルが物理的に除去される。また、基板の表面に既に自然酸化膜が形成されている場合に、エッチング液によって基板表面の酸化膜が選択的にエッチングされる。これにより、基板の表面に付着した金属汚染物質が酸化膜と共に基板表面から除去されるとともに、基板表面の層が無くなることにより、パーティクルも完全に除去（リフトオフ）される。また、エッチング液に塩酸が含まれているときは、金属汚染物質の溶解力が高まるので、基板の表面を僅か

にエッチングするだけで金属汚染物質を基板表面から除去することができる。したがって、基板表面のエッチング量をより少なくすることができる。

【0027】

請求項7に係る発明の方法では、エッチング液としてフッ酸を用いることにより、上記したエッチング液による作用が確実に奏される。

【0028】

請求項8に係る発明の基板処理装置においては、第1の二流体ノズルにより、アルカリ性液と気体とを混合して液滴が生成され、その液滴が基板保持手段に保持された基板の表面へ噴射されて基板表面が洗浄される。また、第2の二流体ノズルにより、塩酸またはエッチング液と気体とを混合して液滴が生成され、その液滴が基板表面へ噴射されて基板表面が洗浄される。このように第1の二流体ノズルおよび第2の二流体ノズルを備えた装置を使用することにより、請求項1に係る発明の上記作用が奏される。

【0029】

請求項9に係る発明の装置では、請求項2に係る発明の上記作用が奏される。

【0030】

請求項10に係る発明の装置では、請求項3に係る発明の上記作用が奏される。

【0031】

請求項11に係る発明の装置では、請求項4に係る発明の上記作用が奏される。

【0032】

請求項12に係る発明の基板処理装置においては、二流体ノズルにより、エッチング液または塩酸を含むエッチング液と気体とを混合して液滴が生成され、その液滴が基板保持手段に保持された基板の表面へ噴射されて基板表面が洗浄される。このように二流体ノズルを備えた装置を使用することにより、請求項6に係る発明の上記作用が奏される。

【0033】

請求項13に係る発明の装置では、請求項7に係る発明の上記作用が奏される。

。

#### 【0034】

##### 【発明の実施の形態】

以下、この発明の好適な実施形態について図面を参照しながら説明する。

#### 【0035】

図1ないし図3は、この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の構成の1例を示し、図1は、装置の平面図であり、図2は、図1中に矢印Aで示す方向から見た装置の要部を端面で示した概略構成図であり、図3は、図1中に矢印Bで示す方向から見た装置の要部を端面で示した概略構成図である。なお、図2では、エッチング液供給機構の図示を省略し、図3では、アンモニア水および過酸化水素水の供給機構の図示を省略している。

#### 【0036】

この基板処理装置は、基板、例えば半導体ウエハWを水平姿勢に支持する円板状のスピンベース10を備えている。このスピンベース10の上面側周縁部には、ウエハWの周縁部を把持する複数本、例えば6本のチャックピン12が、円周方向に等配されて植設されている。チャックピン12は、ウエハWの下面側周縁部に当接してウエハWを支持する支持部12aと、支持部12a上に支持されたウエハWの外周端面を押圧してウエハWを固定する固定部12bとから構成されている。そして、チャックピン12の固定部12bは、詳細な構造は図示していないが、ウエハWの外周端面を押圧してウエハWを固定する状態とウエハWの外周端面から離脱してウエハWを開放する状態とを切り替えることができるようになっている。

#### 【0037】

スピンベース10の中心部には、透孔14が形成されており、その透孔14に連通するように、スピンベース10の下面側に円筒状回転支軸16が垂設されている。円筒状回転支軸16の周囲には、基台板18上に固着された有蓋円筒状のケーシング20が配設されている。そして、円筒状回転支軸16は、基台板18およびケーシング20に、それぞれ軸受22、24を介して鉛直軸回りに回転自在に支持されている。ケーシング20内には、基台板18上に固定されてモータ

26が配設されている。モータ26の回転軸には駆動側プーリ28が固着され、一方、円筒状回転支軸16には従動側プーリ30が嵌着されていて、駆動側プーリ28と従動側プーリ30とにベルト32が掛け回されている。これらの機構により、円筒状回転支軸16が回転させられ、円筒状回転支軸16の上端に固着されたスピンベース10に保持されたウエハWが、水平面内で回転させられるようになっている。また、円筒状回転支軸16の中空部には、洗浄液供給源に流路接続されたノズル34が挿通されている。このノズル34の上端吐出口からは、スピンベース10に保持されたウエハWの下面中央部に向けて洗浄液が吐出されるようになっている。

#### 【0038】

ケーシング20の周囲には、それを取り囲むように配置された円筒壁部36、および、この円筒壁部36と一体に形成されケーシング20の円筒部外周面の下端部に接続した底壁部38が、基台板18上に固着されて配設されている。そして、ケーシング20の円筒部と円筒壁部36と底壁部38とで回収槽40が構成される。回収槽40の底部をなす底壁部38は、縦断面がV字形状に形成されており、底壁部38には排液用孔42が形設されている。また、基台板18には、排液用孔42に連通するように排液口44が形設されており、図示していないが、排液口44には、洗浄液回収タンクに流路接続された回収用配管が連通接続されている。

#### 【0039】

円筒壁部36の側方には、図2に示すように、アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液からなる洗浄液の供給機構46が配設されている。洗浄液供給機構46は、スピンベース10に保持されたウエハWの上方にその表面と対向するように吐出口が配置される二流体ノズル48を備えている。二流体ノズル48は、アーム50の先端部に固着されており、アーム50は、アーム保持部52によって片持ち式に水平姿勢で保持されている。アーム保持部52は、鉛直方向に配設された回転支軸54の上端部に固着されている。回転支軸54は、ノズル移動機構56に連結されており、ノズル移動機構56によって回動させられるとともに上下方向に往復移動させられる。そして、ノズル移動機構56を駆動させる

ことにより、二流体ノズル 48 を水平面内において揺動させ、二流体ノズル 48 をウエハ W の中心部と周辺部との間で往復移動させることができ、また、二流体ノズル 48 をウエハ W の表面に対して接近および離間させることができる構成となっている。また、二流体ノズル 48 を保持したアーム 50 は、図 1 に二点鎖線で示すように、円周壁部 36 の外方位置に退避させることができるようになっている。なお、ノズル移動機構は、図示例のものに限らず、各種の機構を採用し得る。

#### 【0040】

二流体ノズル 48 は、図 4 に縦断面図を示すように、軸心部に貫通孔 60 を有する管状の液体供給ノズル部 58 と、このノズル部 58 の外周を取り囲むように一体的に固着され、下半部内周面が凹状に段付き面とされて、その段付き面と液体供給ノズル部 58 の下半部外周面との間に環状孔 64 が形成された円筒状の気体供給ノズル部 62 とから構成されている。液体供給ノズル部 58 の吐出口と気体供給ノズル部 62 の環状吐出口とは、同心状に配置されている。また、気体供給ノズル部 62 の環状孔 64 は、環状吐出口が液体供給ノズル部 58 の貫通孔 60 の延長線上の一点を指向するように吐出口付近がテーパ状となっている。さらに、気体供給ノズル部 62 の下端部は、液体供給ノズル部 58 の下端より下方へ環状に延設されて、液体供給ノズル部 58 の吐出口および気体供給ノズル部 62 の環状吐出口がそれぞれ臨み外部に大きく開口した噴射口 66 となっている。

#### 【0041】

液体供給ノズル部 58 の貫通孔 60 には、アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液からなる洗浄液の供給源（図示せず）に流路接続された洗浄液供給用配管 68 が連通接続されている。洗浄液供給用配管 68 には、開閉制御弁 70 が介挿されている。また、気体供給ノズル部 62 には、環状孔 64 に連通するようにエアー導入管 72 が配設されており、エアー導入管 72 に、圧縮空気源（図示せず）に流路接続されたエアー供給用配管 74 が連通接続されている。エアー供給用配管 74 には、開閉制御弁 76 が介挿されている。

#### 【0042】

上記した構成の二流体ノズル 48 では、開閉制御弁 68 を開き、洗浄液供給源

から洗浄液供給用配管 68 を通って液体供給ノズル部 58 へ洗浄液（アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液）を供給すると、洗浄液が液体供給ノズル部 58 の下端吐出口から真っ直ぐ下向きに吐出される。一方、開閉制御弁 76 を開き、圧縮空気源からエアー供給用配管 74 を通ってエアー導入管 72 へ圧縮空気を送給すると、圧縮空気は、気体供給ノズル部 62 の環状孔 64 を通って環状吐出口から吐出される。気体供給ノズル部 62 の環状吐出口から吐出された圧縮空気は、液体供給ノズル部 58 の貫通孔 60 の延長線上の一点に収束するように進み、このため、液体供給ノズル部 58 の下端吐出口から下向きに直進する洗浄液と衝突する。これにより、洗浄液と圧縮空気とが混合されて液滴が生成され、液滴 77 は、噴射口 66 からわずかに円錐状に拡がりながら噴出し、ウエハ W の表面へ噴射される。

#### 【0043】

また、円筒壁部 36 の別の側方には、図 3 に示すように、フッ酸等のエッチング液の供給機構 78 が配設されている。エッチング液供給機構 78 は、スピンベース 10 に保持されたウエハ W の上方にその表面と対向するように吐出口が配置される二流体ノズル 80 を備えている。二流体ノズル 80 は、アーム 82 の先端部に固着されており、アーム 82 は、アーム保持部 84 によって片持ち式に水平姿勢で保持されている。アーム保持部 84 は、鉛直方向に配設された回転支軸 86 の上端部に固着されている。回転支軸 86 は、ノズル移動機構 88 に連結されており、ノズル移動機構 88 によって回動させられるとともに上下方向に往復移動させられる。そして、ノズル移動機構 88 を駆動させることにより、二流体ノズル 80 を水平面内において揺動させ、二流体ノズル 80 をウエハ W の中心部と周辺部との間で往復移動させることができ、また、二流体ノズル 80 をウエハ W の表面に対して接近および離間させることができる構成となっている。また、二流体ノズル 80 を保持したアーム 82 は、図 1 に二点鎖線で示す位置から実線で示す位置へ回動させて、円筒壁部 36 の外方位置に退避させることができるようになっている。なお、ノズル移動機構は、図示例のものに限らず、各種の機構を採用し得る。

#### 【0044】

二流体ノズル 80 は、図 5 に縦断面図を示すように、下方に向かって細くなる貫通孔 92 を軸心部に有するエア－導入管 90 と、このエア－導入管 90 の外周を取り囲むように一体的に固着され、軸心部に貫通孔 98 を有する液体導入管部 96 が一体形成された円筒状の液体導入筒 94 と、上部が大径に形成され下部が小径の直管状に形成されて中間部がテーパ状に形成され、液体導入筒 94 の下部に上端部が嵌挿されて固着されるとともに、上端部にエア－導入管 90 の下端部が間隙を設けて挿入された液滴生成管 100 とから構成されている。エア－導入管 90 の下部は、外径が小さくなるように形成されていて、そのエア－導入管 90 の下部外周面と液体導入筒 94 の内周面との間に環状の隙間が形成されており、その隙間が液体導入管部 96 の貫通孔 96 と連通して環状通路 102 となっている。また、エア－導入管 90 の下端部外周面と液滴生成管 100 の上端部内周面との間に形成された隙間が、環状通路 102 に流路的に接続し液滴生成管 100 の内部に開口する環状吐出路 104 となっている。そして、液滴生成管 100 の下端が噴射口 101 となっている。

#### 【0045】

エア－導入管 90 の貫通孔 92 には、圧縮空気源（図示せず）に流路接続されたエア－供給用配管 106 が連通接続されている。エア－供給用配管 106 には、開閉制御弁 108 が介挿されている。また、液体導入筒 94 に一体形成された液体導入管部 96 の貫通孔 98 には、液体供給用配管 110 が連通接続され、液体供給用配管 110 に、塩酸を含むエッチング液の供給源（図示せず）に流路接続されたエッチング液供給用配管 112、および、純水供給源（図示せず）に流路接続された純水供給用配管 114 が、それぞれ連通接続されている。エッチング液供給用配管 112 および純水供給用配管 114 には、開閉制御弁 116、118 がそれぞれ介挿されている。

#### 【0046】

上記した構成の二流体ノズル 80 では、開閉制御弁 116 を開き（このとき開閉制御弁 118 は閉じられる）、エッチング液供給源からエッチング液供給用配管 112 および液体供給用配管 110 をそれぞれ通って液体導入筒 94 の液体導入管部 96 へエッチング液、例えば塩酸を含むフッ酸（エッチング液）を供給す

ると、エッチング液が、環状通路 102 および環状吐出路 104 を通って環状吐出路 104 の下端開口から液滴生成管 100 の内部へ軸心部に向けて斜め下向きに吐出される。一方、開閉制御弁 108 を開き、圧縮空気源からエアー供給用配管 106 を通ってエアー導入管 90 へ圧縮空気を送給すると、圧縮空気は、エアー導入管 90 の下端吐出口から真っ直ぐ下向きに液滴生成管 100 の内部へ吐出される。そして、液滴生成管 100 の内部において、エッチング液に圧縮空気が衝突する。これにより、エッチング液と圧縮空気とが混合されて液滴が生成される。液滴生成管 100 内で生成された液滴 120 は、液滴生成管 100 の小径に形成された直管部を通過する間に直進性が付与され、液滴生成管 100 下端の噴射口 101 から真っ直ぐ下向きに噴出し、ウエハ W の表面へ噴射される。

#### 【0047】

なお、この実施形態では、洗浄液供給機構 46 の二流体ノズル 48 を外部混合型の二流体ノズルとしているが、二流体ノズル 48 を、図 5 に示すような内部混合型の二流体ノズルとしてもよい。また、エッチング液供給機構 78 の二流体ノズル 80 を内部混合型の二流体ノズルとしているが、二流体ノズル 80 を、図 4 に示すような外部混合型の二流体ノズルとしてもよい。

#### 【0048】

次に、上記した構成の基板処理装置を使用して半導体ウエハ W を洗浄する方法の 1 例について説明する。

#### 【0049】

モータ 26 を駆動させて、スピンドル 10 上のウエハ W を水平面内で回転させる。また、ノズル移動機構 56 を駆動させて、二流体ノズル 48 をウエハ W の表面に対して接近させ、二流体ノズル 48 を水平面内において揺動させる。そして、二流体ノズル 48 をスピンドル 10 上のウエハ W の表面に沿ってウエハ W の中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル 48 から洗浄液（アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合溶液）の液滴 77 をウエハ W の表面へ噴射する。アンモニア水と過酸化水素水と純水との混合割合（容積比率）は、例えばアンモニア水：過酸化水素水：純水＝1：1：50 とする。アンモニア水および過酸化水素水の各薬液成分の濃度は、前記比率に比べて高濃度でも低濃度



でも洗浄効果を発揮するが、望ましくは、純水5に対してアンモニア水（29%溶液）を0.04～1、過酸化水素水（30%溶液）も0.04～1の範囲とし、この範囲のアンモニア水と過酸化水素水を用いることにより、より短時間で高い汚染除去効果が得られる。なお、処理は、温度調節をしないで常温で行うようにすればよい。また同時に、ノズル34の上端吐出口からも、スピンベース10に保持されたウエハWの下面中央部に向けて純水等の洗浄液を吐出する。このウエハWの下面中央部への純水等の吐出は、以後も必要により実行される。

#### 【0050】

次に、二流体ノズル48をウエハWの表面から離間させて、図1に二点鎖線で示すように円周壁部36の外方位置に退避させた後、ノズル移動機構78を駆動させて、二流体ノズル80を、図1に実線で示す退避位置から二点鎖線で示すウエハWの上方位置へ移動させた後、ウエハWの表面に対して接近させ、二流体ノズル80を水平面内において揺動させる。そして、二流体ノズル80を、回転するスピンベース10上のウエハWの表面に沿ってウエハWの中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル80から純水をウエハWの表面へ吐出する。この純水によるリンス処理は、例えば10秒程度行うようにすればよい。このとき、二流体ノズル80のエアー導入管90へ圧縮空気を送給して、二流体ノズル80から純水の液滴をウエハWの表面へ噴射するようにしてもよいし、二流体ノズル80のエアー導入管90への圧縮空気の送給を停止して、二流体ノズル80から純水をウエハWの表面へ吐出するようにしてもよい。なお、二流体ノズル80とは別に、純水専用の吐出ノズルを設置しておき、その吐出ノズルから純水をウエハWの表面へ吐出するようにしてもよい。

#### 【0051】

純水による中間のリンス処理が終わると、引き続いて、二流体ノズル80を、回転するスピンベース10上のウエハWの表面に沿ってウエハWの中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル80からエッチング液（フッ酸と塩酸と純水との混合溶液）の液滴をウエハWの表面へ噴射する。フッ酸と塩酸と純水との混合割合（容積比率）は、例えばHF：HCl：純水＝1：25：200とする。なお、フッ酸（50%溶液）の比率は、HF：（HCl＋純水）＝1

：50～500の範囲とするのが好ましい。また、塩酸（35%溶液）の比率は、 $\text{HCl} : \text{純水} = 1 : 5 \sim 75$ の範囲とするのが好ましい。なお、処理は、温度調節をしないで常温で行うようにすればよい。

#### 【0052】

エッチング液による洗浄処理が終了すると、二流体ノズル80を、回転するスピンドル10上のウエハWの表面に沿ってウエハWの中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル80から再び純水をウエハWの表面へ吐出して、最終の rinse 処理を行った後、ウエハWを高速で回転させてスピン乾燥させる。

#### 【0053】

なお、中間の純水rinse処理を省略して、二流体ノズル48からの洗浄液の液滴噴射による洗浄処理を行った後、続いて、二流体ノズル80からのエッチング液の液滴噴射による洗浄処理を行うようにしてもよい。また、洗浄液の液滴噴射による洗浄処理→（中間の純水rinse処理→）エッチング液の液滴噴射による洗浄処理→（中間の純水rinse処理→）洗浄液の液滴噴射による洗浄処理→（中間の純水rinse処理→）エッチング液の液滴噴射による洗浄処理→……最終の純水rinse処理→スピン乾燥処理、といったように、洗浄液の液滴噴射による洗浄処理とエッチング液の液滴噴射による洗浄処理を複数回繰り返すようにしてもよい。

#### 【0054】

また、上記した基板処理方法のように、過酸化水素水（酸化剤）を含むアンモニア水（アルカリ性液）の液滴噴射と塩酸を含むフッ酸（エッチング液）の液滴噴射とを組み合わせると、パーティクルおよび金属汚染物質の除去性能を最も高めることができるが、このような薬液の液滴噴射の組合せには限定されない。例えば、洗浄液として、過酸化水素水を含まないアンモニア水だけを単独で使用するようにしてもよい。この場合において、例えば純水5に対してアンモニア水を0.02～0.6の範囲とすることが好ましい。

#### 【0055】

なお、アンモニア水（アルカリ性液）単独で処理を行う場合には、ウエハの表

面が荒れるリスクがあるので、やや薄い目の水溶液を用いた方がよい。ウエハの表面荒れがより大きなリスクとなる場合、例えばウエハの表面が自然酸化膜で被覆されておらずベアシリコン表面が洗浄処理前に露出しているような場合には、アンモニア水（アルカリ性液）単独の洗浄液の使用は避けて、過酸化水素等の酸化剤を添加することが望ましい。また、アンモニア水に代えて他のアルカリ性液、例えばアミン類等の水溶液を使用することもできる。

#### 【0056】

さらに、塩酸を含むフッ酸（エッチング液）を使用する代わりに、フッ酸（エッチング液）だけあるいは塩酸だけを単独で用いるようにしてもよい。塩酸を単独で用いる場合には、塩酸（35%溶液）の比率は、 $\text{HCl} : \text{純水} = 1 : 3 \sim 15$ の範囲とするのが好ましい。この範囲以下の濃度では、金属汚染物質の除去性能が低下したり、処理時間を長くする必要があったりする。また、エッチング液としてフッ酸以外のものを使用してもよい。

#### 【0057】

また、例えばシリコンウエハの表面やシリコン酸化膜の下地のエッチングを最も抑制しつつ、パーティクルおよび金属汚染物質をウエハ表面から除去するのには、酸化剤を含むアルカリ性液の液滴噴射と塩酸もしくは極く低濃度のエッチング液の液滴噴射とを組み合わせるとよい。

#### 【0058】

次に、図1に示した装置において洗浄液供給機構46を備えていない基板処理装置（図3を参考）を使用して半導体ウエハWを洗浄する方法の1例について説明する。

#### 【0059】

上記したように、スピンベース10上のウエハWを水平面内で回転させ、二流体ノズル80をウエハWの表面に接近させた状態で水平面内において揺動させる。そして、二流体ノズル80を、回転するスピンベース10上のウエハWの表面に沿ってウエハWの中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル80からエッチング液（フッ酸と塩酸と純水との混合溶液）の液滴をウエハWの表面へ噴射する。フッ酸と塩酸と純水との混合割合（容積比率）は、例えばHF

：HC1：純水＝1：25：200とする。なお、フッ酸の比率は、HF：（HC1＋純水）＝1：50～500の範囲とするのが好ましい。また、塩酸の比率は、HC1：純水＝1：5～75の範囲とするのが好ましい。なお、処理は、温度調節をしないで常温で行うようにすればよい。また同時に、ノズル34の上端吐出口からも、スピンプース10に保持されたウエハWの下面中央部に向けて純水等の洗浄液を吐出する。このウエハWの下面中央部への純水等の吐出は、以後も必要により実行される。

#### 【0060】

エッチング液による洗浄処理が終了すると、二流体ノズル80を、回転するスピンプース10上のウエハWの表面に沿ってウエハWの中心部と周辺部との間で往復移動させながら、二流体ノズル80から純水をウエハWの表面へ吐出する。このときは、二流体ノズル80のエア導入管90への圧縮空気の送給を停止する。なお、二流体ノズル80とは別に、純水専用の吐出ノズルを設置しておき、その吐出ノズルから純水をウエハWの表面へ吐出するようにしてもよい。リンス処理が終了すると、ウエハWを高速で回転させてスピン乾燥させる。

#### 【0061】

この基板処理方法は、ウエハの表面に既に自然酸化膜が形成されているような場合に好適であり、エッチング液によってウエハ表面の酸化膜が選択的にエッチングされることにより、ウエハの表面に付着した金属汚染物質が酸化膜と共にウエハ表面から除去されるとともに、ウエハ表面の層が無くなることにより、パーティクルも完全に除去（リフトオフ）されることとなる。ただし、この方法では、例えばシリコンウエハの表面を洗浄処理する場合に、ベアシリコン表面が露出するまではエッチングしないようにする必要がある。

#### 【0062】

なお、エッチング液として、塩酸を含まないエッチング液だけを使用するようにしてもよい。また、エッチング液としてフッ酸以外のものを使用してもよい。

#### 【0063】

#### 【発明の効果】

請求項1および請求項6に係る各発明の基板処理方法によると、枚葉方式で基

板の洗浄を行う場合において、基板の表面からパーティクルや金属汚染物質を効果的にかつ短時間で除去することができ、基板表面のエッチング量が多くなることもなく、薬液の使用量も少なくすることができる。

【0064】

請求項2に係る発明の方法では、請求項1に係る発明の上記効果が確実に得られる。

【0065】

請求項3および請求項4に係る各発明の方法では、基板の表面に付着した金属汚染物質やパーティクルを完全に除去することができる。

【0066】

請求項5に係る発明の方法では、基板の表面からパーティクルをより完全に除去することができ、また、金属汚染物質をより効果的に基板表面から除去することができる。

【0067】

請求項7に係る発明の方法では、請求項1および請求項6に係る各発明の上記効果が確実に得られる。

【0068】

請求項8および請求項12に係る各発明の基板処理装置を使用すると、請求項1および請求項6に係る各発明の方法をそれぞれ好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0069】

請求項9に係る発明の装置では、請求項2に係る発明の方法を好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0070】

請求項10および請求項11に係る各発明の装置では、請求項3および請求項4に係る各発明の方法をそれぞれ好適に実施することができ、上記した効果が得られる。

【0071】

請求項13に係る発明の装置では、請求項7に係る発明の方法を好適に実施す

ることができ、上記した効果が得られる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】**

この発明に係る基板処理方法を実施するために使用される基板処理装置の構成の 1 例を示す平面図である。

**【図 2】**

図 1 中に矢印 A で示す方向から見た基板処理装置の要部を端面で示した概略構成図である。

**【図 3】**

図 1 中に矢印 B で示す方向から見た基板処理装置の要部を端面で示した概略構成図である。

**【図 4】**

図 1 に示した基板処理装置における洗浄液供給機構の二流体ノズルの構成の 1 例を示す縦断面図である。

**【図 5】**

図 1 に示した基板処理装置におけるエッチング液供給機構の二流体ノズルの構成の 1 例を示す縦断面図である。

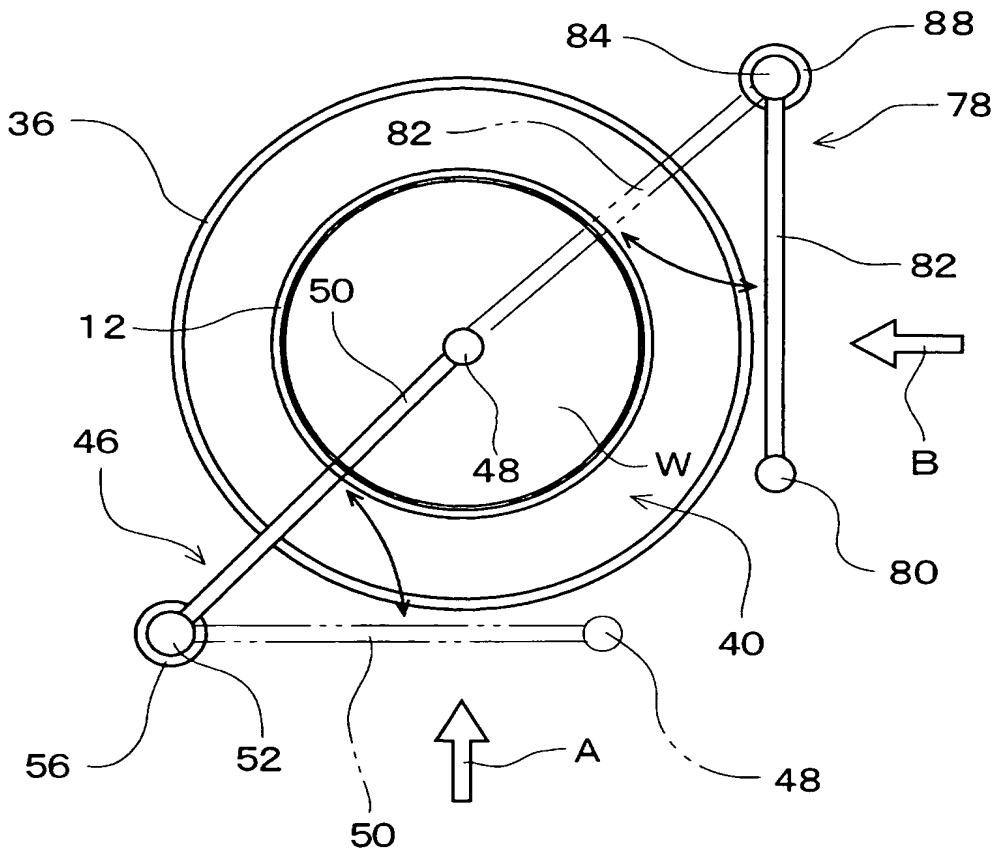
**【符号の説明】**

- W 半導体ウエハ
- 10 スピンベース
- 12 チャックピン
- 16 円筒状回転支軸
- 20 ケーシング
- 26 モータ
- 36 円筒壁部
- 38 底壁部
- 40 回収槽
- 46 洗浄液供給機構
- 48 洗浄液供給機構の二流体ノズル

- 50、82 アーム
- 52、84 アーム保持部
- 54、86 回転支軸
- 56、88 ノズル移動機構
- 58 液体供給ノズル部
- 62 気体供給ノズル部
- 66 噴射口
- 68 洗浄液供給用配管
- 70、76、108、116、118 開閉制御弁
- 72 気体供給ノズル部のエアー導入管
- 74、106 エアー供給用配管
- 77 洗浄液の液滴
- 78 エッチング液供給機構
- 80 エッチング液供給機構の二流体ノズル
- 90 エアー導入管
- 94 液体導入筒
- 96 液体導入管部
- 100 液滴生成管
- 101 液滴生成管の噴射口
- 102 環状通路
- 104 環状吐出路
- 110 液体供給用配管
- 112 エッチング液供給用配管
- 114 純水供給用配管
- 120 エッチング液の液滴

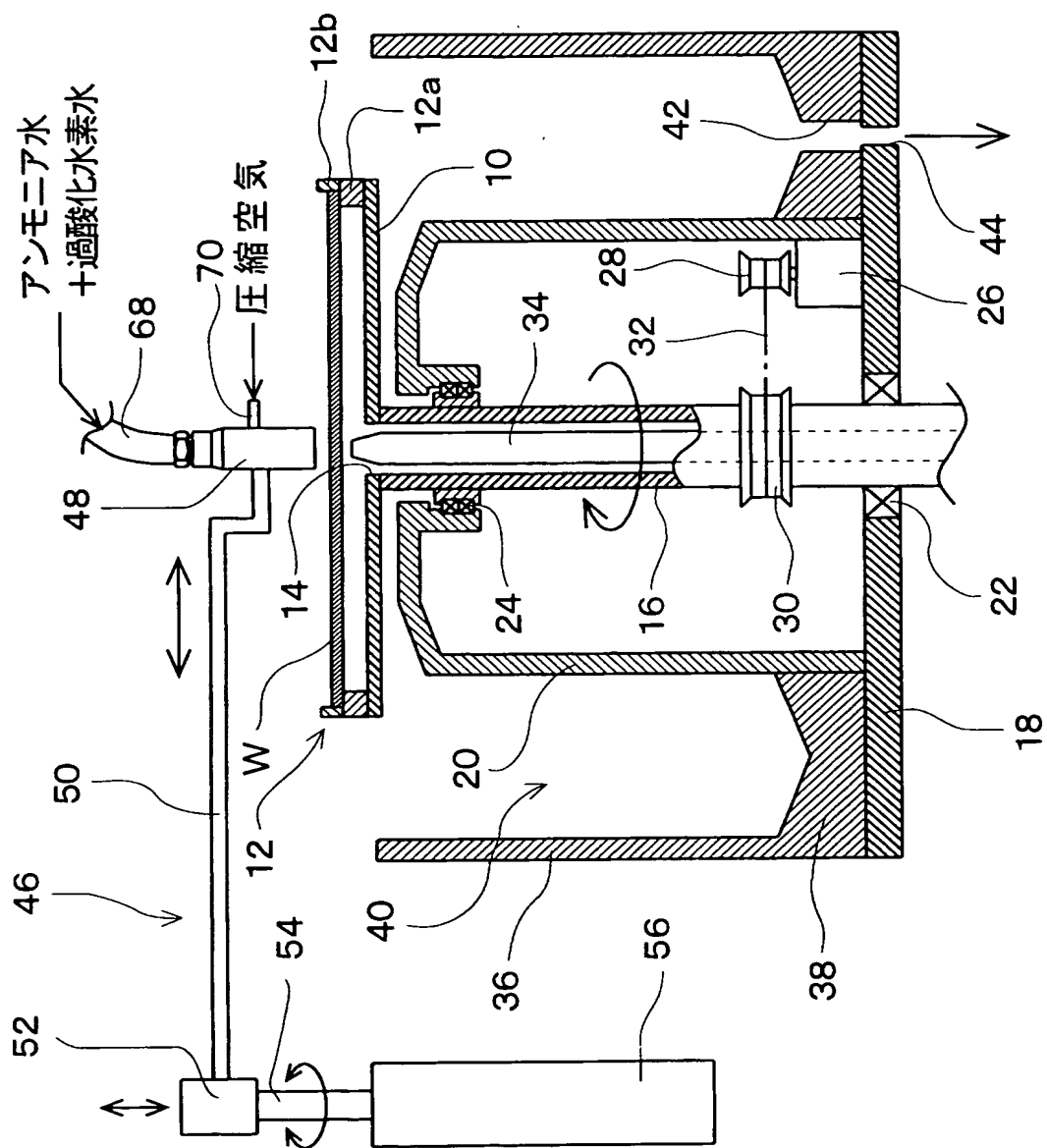
【書類名】 図面

【図 1】

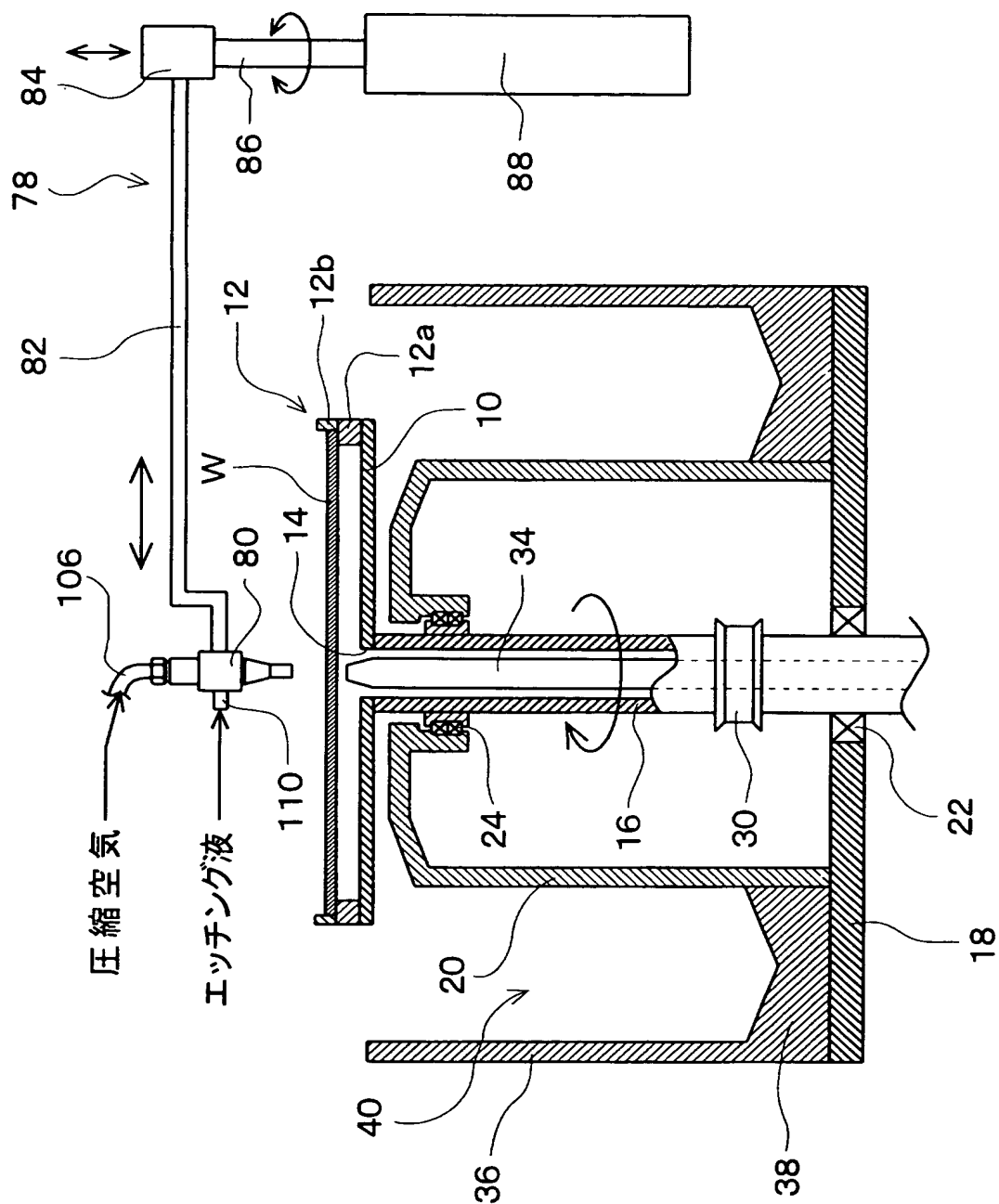




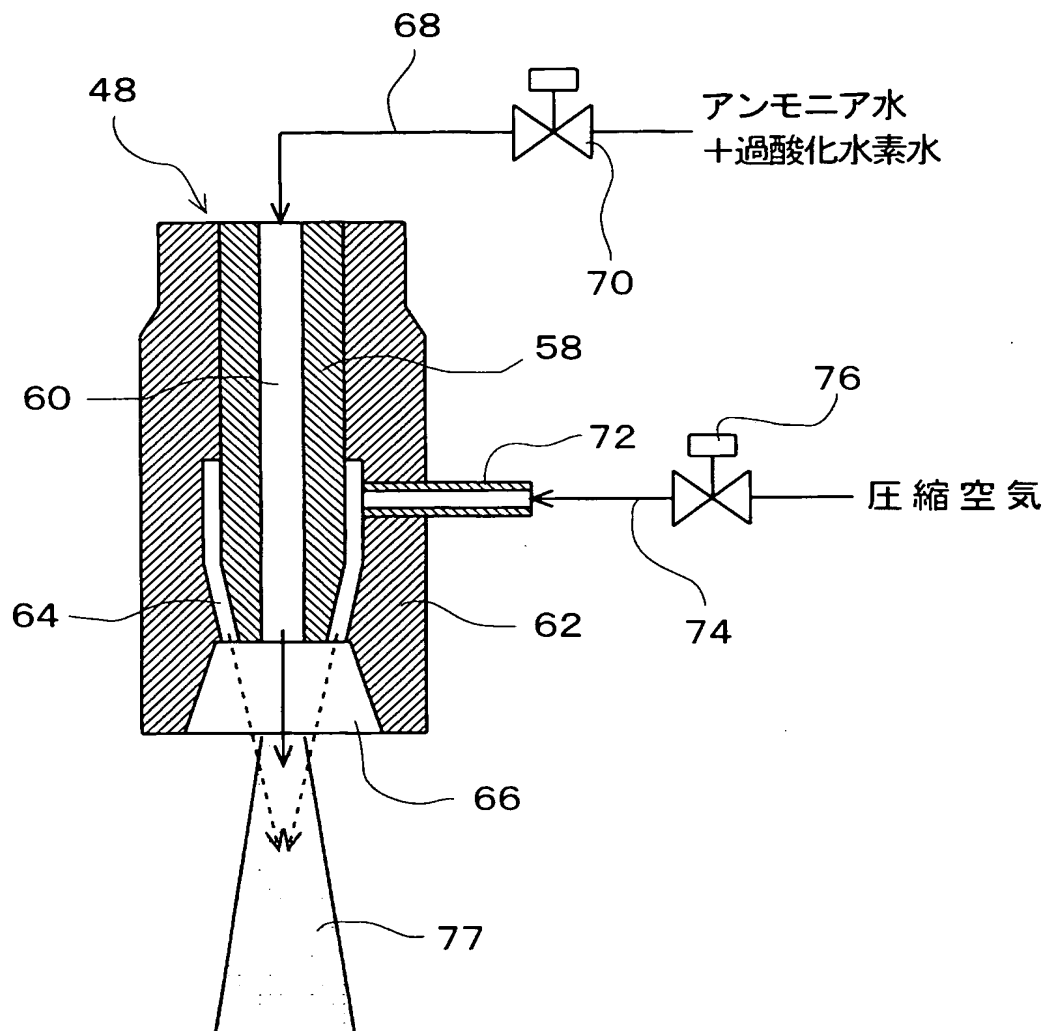
【図 2】



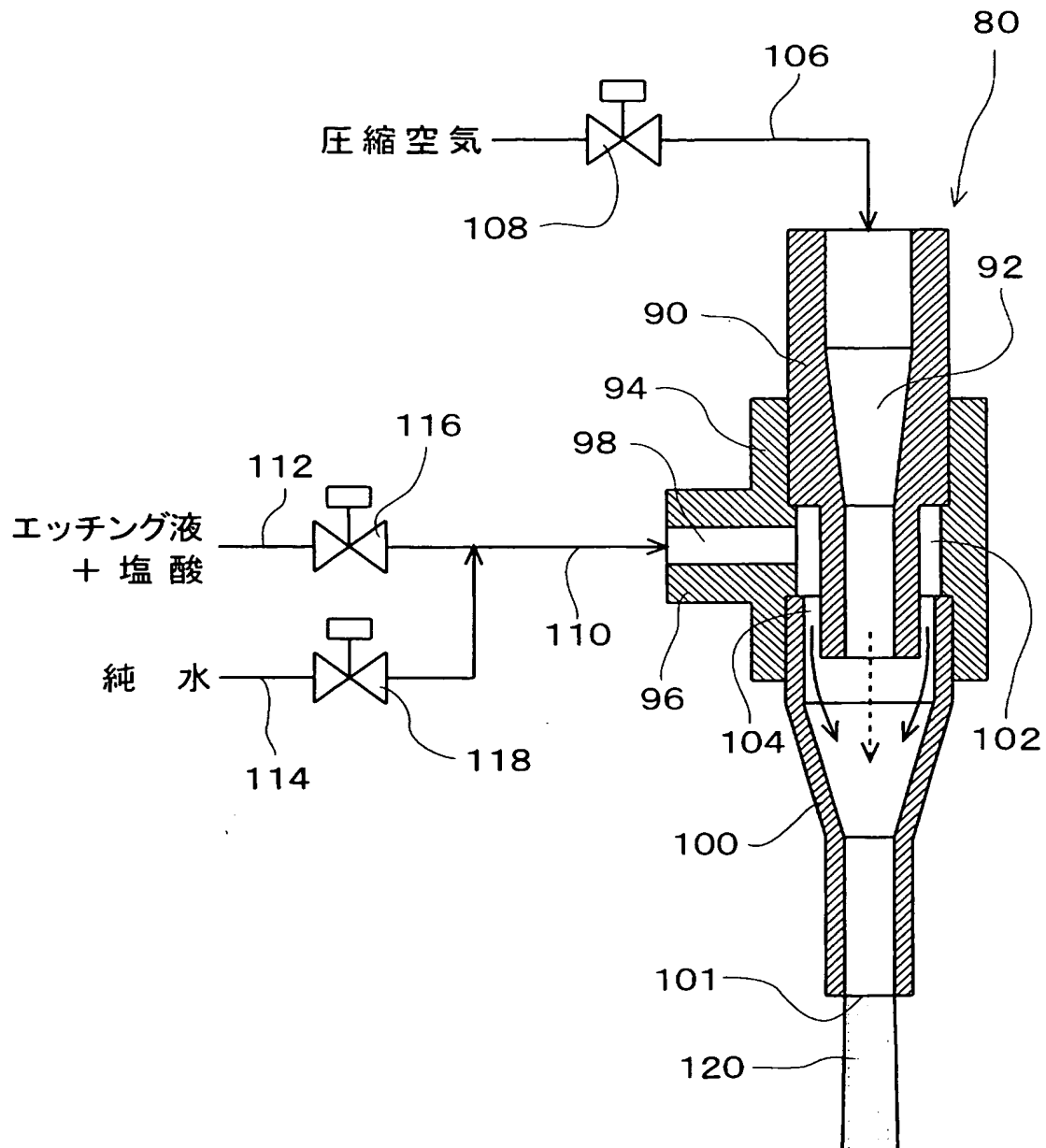
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 枚葉方式で基板の洗浄を行う場合に、基板表面からパーティクルや金属汚染物質を効果的に短時間で除去でき、基板表面のエッチング量が多くなることもない方法を提供する。

【解決手段】 第 1 の二流体ノズル 4 8 により、アルカリ性液と気体とを混合して生成される液滴を基板 W の表面へ噴射する第 1 の工程と、第 2 の二流体ノズル 8 0 により、塩酸またはエッチング液と気体とを混合して生成される液滴を基板表面へ噴射する第 2 の工程とを有する。

【選択図】 図 1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 2 8 0 1 8
受付番号	5 0 2 0 1 7 0 5 4 0 3
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 3 日

### < 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年11月12日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 2 8 0 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 7 5 5 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の  
1

氏 名

大日本スクリーン製造株式会社